

141. J. Salkind und M. Belikoff: Über das Tribrom-naphthalin von Glaser.

(Eingegangen am 7. Februar 1931).

Glaser¹⁾, wie auch später Guareschi²⁾, haben gefunden, daß bei Einwirkung von Brom auf Naphthalin nach den Dibromiden Produkte der höheren Bromierung, und zwar Tetrabrom-naphthaline, Tetrabrom- und Hexabrom-naphthalin-dibromide entstehen. Glaser hat aber aus α -Brom-naphthalin auch ein Tribrom-naphthalin (Schmp. 75⁰) erhalten, das von ihm analysiert, aber nicht näher untersucht wurde. Da in unserem Laboratorium die Bildung von Dibrom-naphthalinen durch direkte Einwirkung von Brom auf Naphthalin näher untersucht wurde, schien es uns wünschenswert, auch die Stelle, die das dritte Bromatom im Naphthalinkern aufsucht, zu ermitteln, und zu diesem Zwecke die Struktur des Tribrom-naphthalins von Glaser aufzuklären.

Zuerst mußte die beste Darstellungsmethode dieses Körpers aufgefunden werden, da bei Glaser darüber nichts gesagt wird. Wir haben das leicht zugängliche Dibrom-naphthalin-Gemisch (Schmp. 68⁰)³⁾ unter verschiedenen Bedingungen weiter bromiert und konnten feststellen, daß die besten Ausbeuten (etwa 20% d. Th.) bei energischer Reaktion (bei 80⁰, Zugabe von etwas Eisen und einem Überschuß von Brom) erhalten werden. Das Produkt konnte durch Krystallisation aus Alkohol zuerst nur auf einen wenig höheren Schmp. als bei Glaser gebracht werden (77—78⁰). Als es aber kurze Zeit mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung behandelt wurde (es wird nur sehr langsam oxydiert), stieg der Schmp. auf 83—84⁰. Eine Mischprobe zeigte, daß es dasselbe Tribromid, nur in reinerer Form, blieb. Nach Destillation im Vakuum und neuer Krystallisation schmolz das Tribrom-naphthalin bei 86—87⁰.

Zur Ermittlung der Struktur wurden verschiedene Oxydations-Versuche angestellt (mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat in wäßriger und Aceton-Lösung, rauch. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber). Die besten Resultate wurden mit Permanganat in Aceton-Lösung erhalten. Die Oxydation verlief langsam, der größte Teil blieb unverändert, aber man konnte doch 3.6-Dibrom-phthalsäure in reinem Zustande isolieren. Somit wurde bewiesen, daß zwei Bromatome sich in einem Ringe, und zwar in 1.4-Stellung, befinden. Es blieb also nur die Wahl zwischen 1.4.5- und 1.4.6-Tribrom-naphthalin.

Nun besteht das Dibrom-naphthalin-Gemisch vom Schmp. 68⁰ aus 1.4- und 1.5-Dibrom-naphthalin. Wäre unser Tribrom-naphthalin aus dem 1.5-Dibrom-naphthalin entstanden, so könnte es nur die Struktur des 1.4.5-Derivates besitzen. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir die Einwirkung von Brom auf reines 1.5-Dibrom-naphthalin studiert. Wir konnten aber, unter verschiedenen Bedingungen, immer nur Tetrabrom-naphthaline erhalten, von denen eins (1.5.?.?.- Schmp. 235⁰) in reinem Zustande dargestellt wurde.

Dagegen konnte das Tribrom-naphthalin aus reinem 1.4-Dibrom-naphthalin, und zwar in ziemlich guter Ausbeute (43% d. Th.), erhalten werden. Um nun zu entscheiden, welche der möglichen Formeln die richtige

¹⁾ A. 185, 43.²⁾ Gazz. chim. Ital. 16, 143.³⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

ist, haben wir uns entschlossen, beide Tribrom-naphthaline, das 1.4.5- und 1.4.6-Derivat, nach den Literatur-Angaben zu bereiten und mit unserem Produkte zu vergleichen.

1.4.5-Tribrom-naphthalin wurde nach Jolin⁴⁾ aus 5-Nitro-1.4-dibrom-naphthalin durch Destillation mit Phosphorpentabromid dargestellt. Die Stellung der Nitrogruppe wurde eigentlich von Jolin nicht experimentell bewiesen. Er meinte nur, daß das Produkt der Nitrierung von 1.4-Dibrom-naphthalin die Nitrogruppe in Stellung 5 enthalten müsse, weil die Nitrogruppe gewöhnlich die α -Stellung im Naphthalinkern aufsucht. Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, haben wir das Nitro-dibrom-naphthalin möglichst energisch reduziert. Wenn schon hierbei ein Brom-naphthylamin (wahrscheinlich 1.8-Brom-naphthylamin) als Hauptprodukt der Reaktion erhalten wurde, so konnte doch auch α -Naphthylamin durch seinen Geruch und durch qualitative Reaktionen nachgewiesen werden. Dem auf diesem Wege erhaltenen Tribrom-naphthalin (Schmp. 86°) muß also tatsächlich die Struktur des 1.4.5-Derivates zugeschrieben werden.

Das 1.4.6-Tribrom-naphthalin wurde von Jolin⁵⁾ mit dem Schmp. 86–87° aus der 1.4-Dibrom-naphthalin-6-sulfonsäure und Phosphorpentabromid erhalten. Andererseits haben Claus und Jäck⁶⁾ durch Bromieren von 2-Amino-1.6-dibrom-naphthalin zu einem Tribrom-naphthylamin und darauf folgende Eliminierung der Aminogruppe ein Tribrom-naphthalin vom Schmp. 98° dargestellt, das sie ebenfalls für 1.4.6-Tribrom-naphthalin halten.

Wir haben dieses Tribrom-naphthalin aus 1.4-Dibrom-naphthalin-6-sulfonsäure bereitet. Die Sulfonsäure wurde einmal aus β -Naphthalin-sulfonsäure durch Bromierung⁷⁾, das andere Mal aus 1.4-Dibrom-naphthalin durch Sulfurierung⁸⁾ dargestellt. Das Kaliumsalz dieser Säure ergab bei Destillation mit Phosphorpentabromid in guter Ausbeute 1.4.6-Tribrom-naphthalin (Schmp. 86–87°). Die Versuche, durch weitere Reinigung bzw. Krystallisation den Schmp. zu erhöhen, schlugen fehl. Es ist also kaum wahrscheinlich, daß das Tribrom-naphthalin von Claus und Jäck mit diesem identisch ist, vielmehr muß es eine andere Struktur haben. Claus und Jäck haben eigentlich nur die Stellung von zwei Bromatomen in 1 und 6 festgestellt. Für das dritte Bromatom blieb die Wahl zwischen 3 und 4 frei; die Forscher haben Stellung 4 nur auf Grund indirekter Beweise gewählt. Diese Wahl scheint aber ein Irrtum gewesen zu sein, und ihrem Tribrom-naphthalin kommt wahrscheinlich die Formel des 1.3.6-Derivates zu.

Als wir nun Mischproben von den erhaltenen 1.4.5- bzw. 1.4.6-Tribrom-naphthalin mit dem durch direkte Bromierung dargestellten Tribromid untersuchten, fanden wir, daß die erste Mischung unscharf bei 53–60° schmolz, während die Mischprobe mit dem 1.4.6-Tribrom-naphthalin denselben Schmp. wie früher, d. i. 86–87°, aufwies. Somit ist die Struktur unseres Tribromides als 1.4.6-Tribrom-naphthalin bewiesen.

Bei der Bromierung von 1.4-Dibrom-naphthalin nimmt also das eintretende dritte Brom-Atom die Stellung 6 ein; auch die Sulfogruppe wird bei der Sulfurierung in die 6-Stellung dirigiert. Es ist aber interessant, daß

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 28, 515.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 28, 517.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 57, 17.

⁷⁾ Jolin, l. c.

⁸⁾ Armstrong u. Rossiter, Chem. News 65, 58.

die Nitrogruppe sich anders verhält und nicht Stellung 6, sondern Stellung 5 einnimmt. Wir haben die Sulfurierung von 1.4-Dibrom-naphthalin unter möglichst milden Bedingungen (durch Erwärmen auf nicht mehr als 60°) vorgenommen, ohne dabei jedoch eine Beimischung der 1.4-Dibrom-naphthalin-5-sulfonsäure entdecken zu können.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von Tribrom-naphthalin (Schmp. 86–87°).

38 g Dibrom-naphthalin und 4 g Eisen-Späne wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf 75–80° erwärmt, in 2 Stdn. tropfenweise 29 g Brom zugegeben und dann noch 1 Stde. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser gewaschen und mit Alkohol erwärmt. Die Tetra- und Hexabromide blieben ungelöst. Aus der alkohol. Lösung wurden 10 g rohes Tribrom-Derivat (Schmp. 72–74°, 20.6% d. Th.) erhalten. Zur Reinigung wurde das Tribrom-naphthalin mit Permanganat in Aceton-Lösung kurze Zeit erwärmt, dann im Vakuum destilliert und nochmals umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 86–87°.

0.2024 g Sbst.: 0.1325 g Br (nach Pringsheim). — 0.1412 g Sbst. in 16.08 g Benzol (kryoskop.): $\Delta = 0.125^\circ$.

$C_{10}H_5Br_3$. Ber. Br 65.72, Mol.-Gew. 364.8.

Gef. „ 65.45, Mol.-Gew. 358.3.

Dasselbe Tribrom-naphthalin wurde auch aus 20 g 1.4-Dibrom-naphthalin und 34 g Brom bei 80° erhalten. Das mit Wasser gewaschene und aus Alkohol ungelöste Reaktionsprodukt lieferte 11 g Krystalle vom Schmp. 71–77° (Ausbeute 43% d. Th.), die nach der Reinigung bei 86–87° schmolzen und sich mit den früheren als identisch erwiesen (Mischprobe).

2. Oxydation des Tribrom-naphthalins.

5 g Tribrom-naphthalin wurden mit 90 g Aceton am Rückflußkühler bis zum Sieden erwärmt und zur Lösung 5 g gepulvertes Kaliumpermanganat allmählich (in 25 Stdn.) zugegeben. Das Aceton wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Äther und hiernach mit heißem Wasser ausgezogen. Die ätherische Lösung enthielt fast 4 g unverändertes Tribrom-naphthalin. Die wäßrige Lösung wurde konzentriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterließ gelbliche Krystalle, die, im Vakuum-Exsiccator getrocknet, bei 185° schmolzen. Beim Umlösen aus Wasser verwandelte sich die Substanz in Nadeln vom Schmp. 135°, die nach vorsichtigem Erwärmen auf 150–160° im Vakuum bei 206° schmolzen. Diese Eigenschaften entsprechen der 3.6-Dibrom-phthalsäure (Guareschi).

Ein Teil der Säure wurde in das Silbersalz übergeführt und das Salz analysiert.

0.1062 g Sbst.: 0.0736 g AgBr.

$C_8H_2Br_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 40.13. Gef. Ag 39.81.

3. Bromierung von 1.5-Dibrom-naphthalin.

Die Reaktion wurde zuerst unter annähernd denselben Bedingungen, wie beim Dibrom-naphthalin vom Schmp. 68° ausgeführt. 13 g Dibrom-

naphthalin (Schmp. 131⁰) wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 3 g Eisen-Spänen und 12 g Brom (ein Überschuß von 30%) versetzt. Die Reaktion setzte nicht unter 60⁰ ein. Nach 2 Stdn. wurde der weiße krystallinische Niederschlag abfiltriert und mit heißem Alkohol behandelt. Der größte Teil (9 g) blieb ungelöst. Nach dem Umlösen aus Benzol hatten die Krystalle einen scharfen Schmp. (235⁰) und erwiesen sich bei der Analyse als ein 1.5.?.?-Tetrabrom-naphthalin.

0.3022 g Stbst.: 0.2171 g Br (nach Pringsheim).

C₁₀H₄Br₄. Ber. Br 72.05. Gef. Br 71.84.

Die alkohol. Lösung ergab Krystalle vom Schmp. 67—90⁰ (I) und nach dem Versetzen mit Wasser Krystalle vom Schmp. 55—63⁰ (II). Aus der Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge wurden noch etwa 2 g vom Schmp. 210—215⁰ und kleine Mengen vom Schmp. 112—130⁰ erhalten. Uns interessierten die Fraktionen, die unter 100⁰ schmolzen, also I und II. Die Fraktion II ergab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 81—104⁰ (III).

0.0633 g d. Frakt. I in 8.87 g Benzol (kryoskop.): Δ = 0.08⁰. — 0.2185 g d. Frakt. II in 8.81 g Benzol: Δ = 0.3⁰. — 0.3057 g d. Frakt. III: 0.2136 g Br (nach Pringsheim).

C₁₀H₄Br₄. Ber. Mol.-Gew. 443.7, Br 72.05.

C₁₀H₅Br₃. „ Mol.-Gew. 364 „ 65.72.

Gef. Mol.-Gew. I 454.7, II 431.4, III Br. 69.87

Diese Fraktionen enthielten also ein Tetrabrom-naphthalin — allerdings noch nicht in reinem Zustande —, das mit dem früher erwähnten vom Schmp. 235⁰ isomer ist.

Wir haben die Bromierung von 1.5-Dibrom-naphthalin auch einige Male unter möglichst milden Bedingungen ausgeführt, in der Hoffnung, nicht weiter als bis zum Tribrom-naphthalin zu gelangen. Das Brom wirkte übrigens auf das 1.5-Dibrom-naphthalin weder bei Zimmer-Temperatur, noch bei 30⁰ merklich ein, so daß man wenigstens bis auf 50⁰ erwärmen mußte. Dabei konnte eine Fraktion vom Schmp. 81 bis 84⁰ erhalten werden, die aber, mit Tribrom-naphthalin vermischt, um 15⁰ niedriger schmolz, 70.87% Brom enthielt und somit wieder aus dem Tetrabromderivat bestand.

1.4.5-Tribrom-naphthalin.

37 g 1.4-Dibrom-naphthalin wurden mit 200 ccm Salpetersäure (d = 1.4) versetzt und unter Rühren 4¹/₂ Stdn. bis auf 60⁰ erwärmt. Das erhaltene gelbe Pulver lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol 22 g (52.7% d. Th.) noch nicht ganz reiner Nitroverbindung, die durch Lösen in Benzol und Ausfällen der harzigen Beimengungen durch vorsichtiges Zugabe von Ligroin gereinigt wurde. Schmp. 116—117⁰, feine gelbe Nadeln.

Zur Reduktion wurde die Nitroverbindung mit einem Überschuß an Zinn und konz. Salzsäure erwärmt. Das Reaktionsprodukt, das noch viel Brom enthielt, wurde nochmals in alkohol. Lösung mit Zinn und Salzsäure auf einem siedenden Wasserbade 10 Stdn. erwärmt. Die so gewonnenen Amine enthielten zwar noch immer Brom, hatten aber den eigentümlichen fäkalen Geruch von α-Naphthylamin und ergaben auch die qualitativen Reaktionen des α-Naphthylamins (gelbe Färbung mit salpetriger Säure, die nach Zugabe von Salzsäure in eine kirschrote übergeht; blaue Färbung mit Eisenchlorid). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Essigsäure-Lösung ergab beim Umlösen aus Alkohol ein Brom enthaltendes Amin vom Schmp

87–90° (1.8-Amino-brom-naphthalin schmilzt [bei 90°]). Die alkohol. Mutterlauge zeigte die qualitativen Reaktionen des α -Naphthylamins.

Zur Darstellung von 1.4.5-Tribrom-naphthalin wurde Dibromnitro-naphthalin mit etwa 2 Mol. Phosphorpentabromid in einer Retorte vermischt, zuerst vorsichtig etwa 15 Min. erwärmt und dann möglichst rasch abdestilliert. Das Destillat wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei resultierten 5 g (26.7% d. Th.) gelbe Nadeln, die, im Vakuum destilliert und noch ein paarmal umkrystallisiert, bei 86–87° schmolzen und die Zusammensetzung eines Dibrom-naphthalins hatten, aber noch immer gelblich gefärbt waren.

1.4.6-Tribrom-naphthalin.

Zur Lösung von 22 g β -naphthalin-sulfonsaurem Kalium in 80 ccm Wasser, die auf einem Wasserbade bis 30° erwärmt war, wurden in 3 Stdn. unter Schütteln 33 g Brom zugegeben und die Mischung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert, das Kaliumsalz der 5.8-Dibrom-naphthalin-2-sulfonsäure, eine rosige, flockige Masse, abgesaugt und bei 115–120° getrocknet. 20 g dieses Salzes wurden mit 50 g Phosphorpentachlorid innig vermischt und die Mischung, wie oben beschrieben, der Destillation unterworfen. Zuerst schied sich Brom und Bromwasserstoff aus, dann ging eine klare helle Flüssigkeit über, die, mit Wasser behandelt, 10 g (etwa 55% d. Th.) Tribrom-naphthalin, Schmp. 85–86°, hinterließ. Noch einmal umkrystallisiert, schmolz die Verbindung bei 86–87°, ebenso wie auch die Mischprobe mit dem durch Bromierung von Dibrom-naphthalin dargestellten Tribrom-Derivat.

20 g 1.4-Dibrom-naphthalin wurden mit 40 g rauchender Schwefelsäure (2% Anhydrid) 8 Stdn. auf 60° erwärmt (bei 30–40° trat überhaupt keine Reaktion ein). Die Hälfte des Dibrom-naphthalins blieb unverändert, außerdem konnten 13 g Kaliumsalz der Dibrom-naphthalin-sulfonsäure gewonnen werden. Bei der Destillation mit Phosphorpentabromid wurde nur dasselbe Tribrom-naphthalin, d. h. das 1.4.6-Derivat, erhalten. Auch beim Sulfurieren mit Schwefelsäure-monohydrat unter Erwärmen auf einem siedenden Wasserbade blieb das Resultat dasselbe.

Leningrad, 2. Februar 1931.